

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



31 MAR 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033079 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 71/62,  
C08G 73/18, C08J 5/22, H01M 8/10, 8/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010906

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 46 459.6 4. Oktober 2002 (04.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926  
Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UENSAL, Oemer  
[TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,  
Joachim [DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim  
am See (DE). CALUNDANN, Gordon [US/US]; 1275

Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US). SAN-  
SONE, Michael [US/US]; 73 Cornell Avenue, Berkeley  
Heights, NJ 07927 (US). BENICEWICZ, Brian [US/US];  
19 Loudon Heights North, Loudonville, NY 12211 (US).  
CHOE, Eui, Wong [US/US]; 130 Radtke Road, Randolph,  
NJ 07869 (US).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.  
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROTON CONDUCTING POLYMER MEMBRANE COMPRISING PHOSPHONIC ACID GROUPS CONTAIN-  
ING POLYAZOLES AND THE USE THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE POLYMERMEMBRAN UMFASSEND PHOSPHONSÄUREGRUPPEN ENTHAL-  
TENDE POLYAZOLE UND DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to proton-conducting polymer membranes comprising phosphonic acid groups containing polyazoles, which can be obtained according to a method comprising the following steps: A) one or several aromatic and/or heteroaromatic tetra amino compounds are mixed with one or several several aromatic and/or heteroaromatic carboxylic acids or the derivatives thereof containing at least two acidic groups per carboxylic monomer, wherein at least one part of the tetra amino compounds and/or carboxylic acids comprises at least one phosphonic acid group, or one or several aromatic and/or heteroaromatic diaminocarboxylic acids, of which at least one part comprises phosphonic acid groups, are mixed in polyphosphonic acid to form a solution and/or dispersion, B) the solution and/or dispersion obtained according to step A is heated in an inert gas to temperatures of up to 350 °C to form polyazole polymers, C) a layer is applied to a carrier, using the mixture according to step A and/or B, the membrane formed in step C is treated until it becomes self-supporting.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembranen umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Aminoverbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäuremonomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion, B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren, C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger, D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

WO 2004/033079 A2

Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole und deren Anwendung in Brennstoffzellen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Eine Brennstoffzelle enthält üblicherweise einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden. Im Fall einer Brennstoffzelle wird einer der beiden Elektroden ein Brennstoff, wie Wasserstoffgas oder ein Methanol-Wasser-Gemisch, und der anderen Elektrode ein Oxidationsmittel, wie Sauerstoffgas oder Luft, zugeführt und dadurch chemische Energie aus der Brennstoffoxidation direkt in elektrische Energie umgewandelt. Bei der Oxidationsreaktion werden Protonen und Elektronen gebildet.

Der Elektrolyt ist für Wasserstoffionen, d.h. Protonen, aber nicht für reaktive Brennstoffe wie das Wasserstoffgas oder Methanol und das Sauerstoffgas durchlässig.

Eine Brennstoffzelle weist in der Regel mehrere Einzelzellen sogenannte MEE's (Membran-Elektroden-Einheit) auf, die jeweils einen Elektrolyten und zwei durch den Elektrolyten getrennte Elektroden enthalten.

Als Elektrolyt für die Brennstoffzelle kommen Feststoffe wie Polymerelektrolytmembranen oder Flüssigkeiten wie Phosphorsäure zur Anwendung. In jüngster Zeit haben Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte für Brennstoffzellen Aufmerksamkeit erregt. Prinzipiell kann man zwischen 2 Kategorien von Polymermembranen unterscheiden.

Zu der ersten Kategorie gehören Kationenaustauschermembranen bestehend aus einem Polymergerüst welches kovalent gebunden Säuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthält. Die Sulfonsäuregruppe geht unter Abgabe eines Wasserstoffions in ein Anion über und leitet daher Protonen. Die Beweglichkeit des Protons und damit die Protonenleitfähigkeit ist dabei direkt an den Wassergehalt verknüpft. Durch die sehr gute Mischbarkeit von Methanol und Wasser weisen solche Kationenaustauschermembranen eine hohe Methanolpermeabilität auf und sind deshalb für Anwendungen in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle ungeeignet. Trocknet die Membran, z.B. in Folge hoher Temperatur, aus, so nimmt die Leitfähigkeit der Membran und folglich die Leistung der Brennstoffzelle drastisch ab. Die Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen enthaltend solche Kationenaustauschermembranen ist somit auf die Siedetemperatur des Wassers beschränkt. Die Befeuchtung der Brennstoffe stellt eine große technische Herausforderung für den

Einsatz von Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMBZ) dar, bei denen konventielle, sulfonierte Membranen wie z.B. Nafion verwendet werden.

So verwendet man als Materialien für Polymerelektrolytmembranen beispielsweise Perfluorsulfonsäurepolymere. Das Perfluorsulfonsäurepolymer (wie z.B. Nafion) weist im  
5 allgemeinen ein Perfluorkohlenwasserstoffgerüst auf, wie ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Trifluorvinyl, und eine daran gebundene Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe, wie eine Seitenkette mit einer an eine Perfluoralkylengruppe gebundenen Sulfonsäuregruppe.

10 Bei den Kationenaustauschermembranen handelt es sich vorzugsweise um organische Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen, insbesondere Sulfonsäure. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben.

15 Im Folgenden sind die wichtigsten Typen von Kationenaustauschermembranen aufgeführt die zum Einsatz in Brennstoffzellen kommerzielle Bedeutung erlangt haben:

Der wichtigste Vertreter ist das Perfluorsulfonsäurepolymer Nafion® (US 3692569). Dieses Polymer kann wie in US 4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als Ionomer eingesetzt werden. Kationenaustauschermembranen werden auch erhalten durch Füllen  
20 eines porösen Trägermaterials mit einem solchen Ionomer. Als Trägermaterial wird dabei expandiertes Teflon bevorzugt (US 5635041).

Eine weitere perfluorinierte Kationenaustauschermembran kann wie in US 5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden. Kompositmembranen bestehend aus einem porösen  
25 Trägermaterial, insbesondere expandiertes Teflon, gefüllt mit Ionomeren bestehend aus solchen sulfonylmodifizierten Trifluorostyrol-Copolymeren sind in US 5834523 beschrieben. US 6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

30 Eine weitere Klasse von teilfluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfpfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird wie in EP 667983 oder DE 19844645 beschrieben an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfpfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Gleichzeitig mit der  
35 Pfpfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE 4219077, EP 96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE 19527435) bekannt.  
40 Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden.

5 Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer gemischt werden. Die Herstellung und Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind  
10 beschrieben.

Problematisch an derartigen Membranen ist jedoch deren aufwendige und somit teure Herstellung, da üblich zunächst verschiedene Polymere gebildet werden, welche anschließend häufig mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einer Folie gegossen werden. Zur  
15 Darstellung der sulfonierten Polymere wird üblicherweise das PEK in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und anschließend mit einem aggressiven Sulfonierungsreagenz, beispielsweise Oleum oder Chlorsulfonsäure, umgesetzt. Diese Reaktion ist relativ kritisch, da das Sulfonierungsreagenz ein starkes Oxidationsmittel darstellt, so dass ein Abbau des PEK nicht ausgeschlossen werden kann, wobei insbesondere die mechanischen  
20 Eigenschaften des Polymers nachteilig beeinflusst werden. Das sulfonierte Polymer wird in einem weiteren Prozeßschritt isoliert und in die neutrale Form überführt. Danach wird das Polymer wieder in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung kann unter anderem ein Polymerfilm gegossen werden. Das hierzu verwendete Lösungsmittel, beispielsweise N-Dimethylacetamid muß anschließend entfernt werden. Dementsprechend ist das Verfahren  
25 zur Herstellung derartigen Membranen aufwendig und somit teuer.

Bei diesen Sulfonierungsverfahren unter dem Einsatz sehr starker Sulfonierungsagenzien findet eine unkontrollierte Sulfonierung an einer Vielzahl an Stellen des Polymers statt. Die Sulfonierung kann auch zu Kettenbruch und somit zu einer Verschlechterung der  
30 mechanischen Eigenschaften und schließlich zum vorzeitigen Versagen der Brennstoffzelle führen.

Auch sulfonierte Polybenzimidazole sind bereits aus der Literatur bekannt. So beschreibt US-A-4634530) eine Sulfonierung einer undotierten Polybenzimidazol-Folie mit einem Sulfonierungsmittel wie Schwefelsäure oder Oleum im Temperaturbereich bis  
35 100°C.

Des weiteren haben Staiti et al (P. Staiti in J. Membr. Sci. 188 (2001) 71) die Herstellung und Eigenschaften von sulfoniertem Polybenzimidazole beschrieben. Dazu war es nicht möglich  
40 die Sulfonierung an dem Polymer in der Lösung vorzunehmen. Bei Zugabe des Sulfonierungsmittels zu der PBI/DMAc Lösung fällt das Polymer aus. Zur Sulfonierung wurde zunächst ein PBI-Film hergestellt und dieser in eine verdünnte Schwefelsäure getaucht. Zur

Sulfonierung wurden die Proben dann bei Temperaturen von ca. 475°C während 2 Minuten behandelt. Die sulfonierten PBI Membranen besitzen nur eine maximale Leitfähigkeit von  $7,5 \cdot 10^{-5}$  S/cm bei einer Temperatur von 160°C. Die maximale Ionenaustauschkapazität beträgt 0,12 meq/g. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass solchermaßen sulfonierte PBI Membranen nicht für den Einsatz in einer Brennstoffzelle geeignet sind.

Die Herstellung von sulfoalkylierten PBI Membranen durch die Umsetzung eines hydroxyethyl-modifizierten PBI mit einem Sulton ist in US-A-4997892 beschrieben. Basierend auf dieser Technologie können sulfopropylierte PBI Membranen hergestellt werden (Sanui et al in Polym. Adv. Techn. 11 (2000) 544). Die Protonenleitfähigkeit solcher Membranen liegt bei  $10^{-3}$  S/Cm und ist somit für Anwendungen in Brennstoffzellen, bei denen 0,1 S/cm angestrebt sind, zu niedrig.

Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt WO96/13872 und die korrespondierende US-PS 5,525,436 ein Verfahren zur Herstellung einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen, bei dem ein basisches Polymer, wie Polybenzimidazol, mit einer starken Säure, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure usw., behandelt wird.

In *J. Electrochem. Soc.*, Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 wird die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure beschrieben.

Bei den im Stand der Technik bekannten basischen Polymermembranen wird die - zum Erzielen der erforderlichen Protonenleitfähigkeit - eingesetzte Mineralsäure (meist konzentrierte Phosphorsäure) üblicherweise nach der Formgebung der Polyazolfolie beigelegt. Das Polymer dient dabei als Träger für den Elektrolyten bestehend aus der hochkonzentrierten Phosphorsäure. Die Polymermembran erfüllt dabei weitere wesentliche Funktionen insbesondere muss sie eine hohe mechanische Stabilität aufweisen und als Separator für die beiden eingangs genannten Brennstoffe dienen.

Wesentliche Vorteile einer solchen Phosphorsäure dotierten Membran ist die Tatsache, dass eine Brennstoffzelle, bei der eine derartige Polymerelektrolytmembran eingesetzt wird, bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne eine sonst notwendige Befeuchtung der Brennstoffe betrieben werden kann. Dies liegt in der Eigenschaft der Phosphorsäure begründet die

Protonen ohne zusätzliches Wasser mittels des sog. Grotthus Mechanismus transportieren zu können (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).

Durch die Möglichkeit des Betriebes bei Temperaturen oberhalb 100°C ergeben sich weitere Vorteile für das Brennstoffzellensystem. Zum Einen wird die Empfindlichkeit des Pt-Katalysators gegenüber Gasverunreinigungen, insbesondere CO, stark verringert. CO entsteht als Nebenprodukt bei der Reformierung des wasserstoffreichen Gases aus Kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. Erdgas, Methanol oder Benzin oder auch als Zwischenprodukt bei der direkten Oxidation von Methanol. Typischerweise muss der CO-Gehalt des Brennstoffes bei Temperaturen <100°C kleiner als 100 ppm sein. Bei Temperaturen im Bereich 150-200° können jedoch auch 10000 ppm CO oder mehr toleriert werden (N. J. Bjerrum et. al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001,31, 773-779). Dies führt zu wesentlichen Vereinfachungen des vorgeschalteten Reformierungsprozesses und somit zu Kostensenkungen des gesamten Brennstoffzellensystems.

Ein großer Vorteil von Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reaktion die Energie des Brennstoffes direkt in elektrische Energie und Wärme umgewandelt wird. Als Reaktionsprodukt entsteht dabei an der Kathode Wasser. Als Nebenprodukt bei der elektrochemischen Reaktion entsteht also Wärme. Für Anwendungen bei denen nur der Strom zum Antrieb von Elektromotoren genutzt wird, wie z.B. für Automobilanwendungen, oder als vielfältiger Ersatz von Batteriesystemen muss die Wärme abgeführt werden, um ein Überhitzen des Systems zu vermeiden. Für die Kühlung werden dann zusätzliche, Energie verbrauchende Geräte notwendig, die den elektrischen Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle weiter verringern. Für stationäre Anwendungen wie zur zentralen oder dezentralen Erzeugung von Strom und Wärme lässt sich die Wärme effizient durch vorhandene Technologien wie z.B. Wärmetauscher nutzen. Zur Steigerung der Effizienz werden dabei hohe Temperaturen angestrebt. Liegt die Betriebstemperatur oberhalb 100°C und ist die Temperaturdifferenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Betriebstemperatur groß, so wird es möglich das Brennstoffzellensystem effizienter zu kühlen beziehungsweise kleine Kühlflächen zu verwenden und auf zusätzliche Geräte zu verzichten im Vergleich zu Brennstoffzellen, die aufgrund der Membranbefeuchtung bei unter 100°C betrieben werden müssen.

Neben diesen Vorteilen weist ein solches Brennstoffzellensystem jedoch auch Nachteile auf. So ist die Haltbarkeit von Phosphorsäure dotierten Membranen noch zu verbessern. Hierbei wird die Lebensdauer insbesondere durch einen Betrieb der Brennstoffzelle unterhalb von 100°C, beispielsweise bei 80°C deutlich herabgesetzt. In diesem Zusammenhang ist jedoch festzuhalten, dass beim An- und Herunterfahren der Brennstoffzelle die Zelle bei diesen Temperaturen betrieben werden muss.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen

angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. So ist die Herstellung von Phosphorsäure dotierten Membranen relativ teuer, da üblich zunächst ein Polymer gebildet wird, welches anschließend mit Hilfe eines Lösungsmittels zu einer Folie gegossen wird. Nach der Trocknung der Folie wird diese in einem letzten Schritt mit einer Säure dotiert. So haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann.

Des weiteren ist die Leistungsfähigkeit, beispielsweise die Leitfähigkeit von bekannten Membranen noch zu verbessern.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige Polymerelektrolytmembran bereitzustellen, die die zuvor dargelegten Aufgaben löst. Insbesondere soll eine erfindungsgemäße Membran kostengünstig und einfach hergestellt werden können. Darüber hinaus war es mithin Aufgabe der vorliegenden Erfindung Polymerelektrolytmembranen zu schaffen, die eine hohe Leistungsfähigkeit, insbesondere eine hohe Leitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen. Hierbei sollte die Leitfähigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt werden.

Des weiteren soll die Betriebstemperatur von  $<80^{\circ}\text{C}$  bis auf  $200^{\circ}\text{C}$  ausgeweitet werden können, ohne dass die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt werden würde.

Gelöst werden diese Aufgaben durch eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole mit allen Merkmalen des Anspruchs 1.

Eine erfindungsgemäße Membran zeigt über einen großen Temperaturbereich eine hohe Leitfähigkeit, die auch ohne eine zusätzliche Befeuchtung erzielt wird.

Des weiteren kann eine erfindungsgemäße Membran einfach und kostengünstig hergestellt werden. So kann insbesondere auf große Mengen an teuren Lösungsmitteln, wie Dimethylacetamid verzichtet werden.

Des weiteren zeigen diese Membranen eine überraschend lange Lebensdauer. Des weiteren kann eine Brennstoffzelle, die mit einer erfindungsgemäßen Membran ausgestattet ist, auch bei tiefen Temperaturen, beispielsweise bei  $80^{\circ}\text{C}$  betrieben werden, ohne dass hierdurch die Lebensdauer der Brennstoffzelle sehr stark herabgesetzt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst phosphonsäuregruppenhaltige Monomere zur Herstellung von Polayzolen. Dementsprechend können entweder die zur Herstellung dieser Polymere notwendigen Tetra-Amino-Verbindungen oder die aromatischen Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxygruppen Phosphonsäurereste aufweisen. Des weiteren können sowohl die Tetra-Amino-Verbindungen als auch die aromatischen Carbonsäuren Phosphonsäuregruppen aufweisen. Hierbei können die Mischungen auch Tetra-Aminoverbindungen und aromatische Carbonsäuren umfassen, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen.

Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen, entsprechen im allgemeinen der Formel (A)



worin

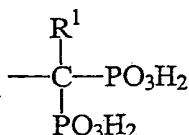
- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)





(1)

oder der allgemeinen Formel (2)



(2)

5 ist, worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

10 Neben den freien Phosphonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigefügt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

15 Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1). Falls Y eine Bindung darstellt, ist p gleich 1, wobei die Gruppe Z unmittelbar an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden ist. In diesem Fall stellt die Zahl r die Anzahl der Gruppen Z dar, die über eine Bindung an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden sind.

20 Erfindungsgemäß bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen. Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind, wobei heteroaromatische Gruppen 3 bis 19 Kohlenstoffatome aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von

25 Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan,

30 Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin,

Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituier

Der Ausdruck „1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe“ kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Er umfasst neben den vorstehend schon genannten aromatischen und heteroaromatischen Gruppen u. a. Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Cycloalkylthio-, Alkenyl-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonylgruppen sowie heteroalipatische Gruppen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkynylgruppen gehören die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin, 2-Butinyl-, 2-Pentinyl- und die 2-Decinyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkoxycarbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl- Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten heteroaliphatischen Gruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylreste, in denen mindestens eine Kohlenstoff-Einheit durch O, S oder eine Gruppe  $NR^2$  ersetzt ist und  $R^2$  Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeutet.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmässigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Cycloalkyl- bzw. Cycloalkyloxygruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Obwohl bei den vorstehend genannten Resten ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, Thiol- oder Hydroxygruppen sowie Gruppen der allgemeinen Formel  $NR^2R^3$  und  $N^+R^2R^3R^4$  ersetzt sein können, wobei die Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeuten, haben sich nicht substituierte Reste als besonders zweckmäßig erwiesen.

Zu diesen Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5-phosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5,5'-diphosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5-phosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5,5'-diphosphonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5-phosphonsäure und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5,5'-diphosphonsäure.

Des weiteren kann die Mischung aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen umfassen, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen, entsprechen im allgemeinen der Formel (C)



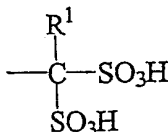
worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,  
 Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,  
 p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,  
 r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und  
 Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



(3)

oder der allgemeinen Formel (4)



(4)

5 ist, worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

10 Neben den freien Sulfonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigelegt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

15 Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1). Derartige Verbindungen lassen sich besonders einfach durch Sulfonierung von bekannten, im allgemeinen kommerziell erhältlichen Aromaten oder Heteroaromaten erhalten. Falls Y eine Bindung darstellt, ist p gleich 1, wobei die Gruppe Z unmittelbar an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden ist. In diesem Fall stellt die Zahl r die Anzahl der Gruppen Z dar, die über eine Bindung an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar gebunden sind.

20 Zu den aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen, die Sulfonsäuregruppen enthalten, gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5-sulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl-5,5'-disulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5-sulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon-5,5'-disulfonsäure, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5-sulfonsäure und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether-5,5'-disulfonsäure.

30 Des weiteren kann die Mischung aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen umfassen, die keine Phosphonsäuregruppen enthalten. Zu diesen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan

sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate. Hiervon sind 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol besonders bevorzugt.

- 5 Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren sowie deren Derivate umfassen, die Phosphonsäuregruppen enthalten. Hierbei handelt es sich unter anderem um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Derivate. Zu den bevorzugten Derivaten gehören unter  
10 anderem die Ester, insbesondere C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, die Anhydride oder die Säurehalogenide, insbesondere die Säurechloride und/oder die Säurebromide.

Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren bzw. deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, entsprechen im allgemeinen der Formel (B)



15 worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt, die gegebenenfalls weitere Substituenten, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder deren Derivate, beispielsweise deren Ester oder deren Carbonsäurehalogenide, aufweisen kann,  
X ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Iod oder Brom, oder eine Gruppe der Formel  $\text{OR}^2$  darstellt, worin  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,  
20 Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,  
p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,  
25 r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und  
Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



30 oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin  $R^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

5 Neben den freien Phosphonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigefügt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

10 Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1).

Zu den bevorzugten aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten gehören unter anderem 2,5-Dicarboxyphenylphosphonsäure, 2,3-Dicarboxyphenylphosphonsäure  
15 3,4-Dicarboxyphenylphosphonsäure und 3,5-Dicarboxyphenylphosphonsäure.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung kann aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren sowie deren Derivate umfassen, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Hierbei handelt es sich unter anderem um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und  
20 Tetracarbonsäuren bzw. deren Derivate. Zu den bevorzugten Derivaten gehören unter anderem die Ester, insbesondere C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, die Anhydride oder die Säurehalogenide, insbesondere die Säurechloride und/oder die Säurebromide.

Bevorzugte aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren bzw. deren Derivate,  
25 die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, entsprechen im allgemeinen der Formel (D)

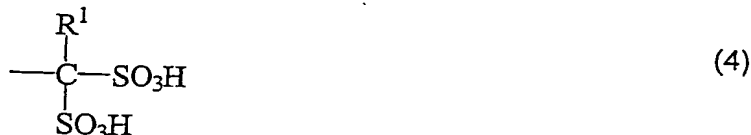


worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt, die gegebenenfalls weitere Substituenten, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder deren Derivate,  
30 beispielsweise deren Ester oder deren Carbonsäurehalogenide, aufweisen kann,
- X ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Iod oder Brom, oder eine Gruppe der Formel  $\text{OR}^2$  darstellt, worin  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
- 35 p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- 40  $Z'$  eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



5 ist, worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

10 Neben den freien Sulfonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung beigelegt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

15 Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt Y eine Bindung dar, p und r sind jeweils 1 und Z entspricht der Formel (1). Derartige Verbindungen lassen sich besonders einfach durch Sulfonierung von bekannten, im allgemeinen kommerziell erhältlichen Aromaten oder Heteroaromaten erhalten.

20 Zu den bevorzugten aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Derivaten gehören unter anderem 2,5-Dicarboxyphenylsulfonsäure, 2,3-Dicarboxyphenylsulfonsäure, 3,4-Dicarboxyphenylsulfonsäure und 3,5-Dicarboxyphenylsulfonsäure.

25 Des weiteren kann die Mischung aromatische Carbonsäuren umfassen, die keine Phosphonsäuregruppen umfassen. Hierbei handelt es sich um Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurehalogenide, insbesondere deren Säurehalogenide und/oder Säurebromide. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure,

30

Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tricarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen, handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den heteroaromatischen Carbonsäuren, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen, handelt es sich um heteroaromatischen Dicarbonsäuren und Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tricarbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. Diese Angaben beziehen sich auf die Summe der Carbonsäuren, unabhängig vom Phosphonsäuregehalt.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfassen, handelt es sich bevorzugt um 2,3-Diamino-5-carboxyphenylphosphonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure.

Neben den freien Phosphonsäureverbindungen können auch die entsprechenden Salze, beispielsweise die Alkalimetallsalze, oder die Ester der Phosphonsäuren der Mischung



beigefügt werden. Zu den bevorzugten Estern gehören insbesondere die C1 bis C6-Alkylester dieser Verbindungen, beispielsweise die Methyl- und/oder Ethylester.

Des weiteren kann die gemäß Schritt A) herzustellende Mischung auch aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe umfassen. Hierbei handelt es sich bevorzugt um 2,3-Diamino-5-carboxyphenylsulfonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure.

Des weiteren kann die Mischung auch aromatische und heteroaromatische Diaminocarbonsäuren enthalten, die keine Phosphonsäuregruppen enthalten. Zu diesen gehört unter anderem Diaminobenzoessäure, 4-Phenoxycarbonyl-3,4'-diaminodiphenylether und deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1. Diese Angaben sind unabhängig vom Phosphonsäuregehalt der Carbonsäuren.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Dicarbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele für Dicarbonsäuren ohne Phosphonsäuregruppe sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. Carbonsäuren mit Phosphonsäuregruppen lassen sich auf einfache Weise von den zuvor genannten Verbindungen ableiten.

Soll ein möglichst hohes Molekulargewicht erzielt werden, so liegt das Molverhältnis von Carbonsäuregruppen zu Aminogruppen bei der Umsetzung von Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, vorzugsweise in der Nähe von 1:2.

Die in Schritt A) hergestellte Mischung umfasst vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 15 Gew.-% Monomere zur Herstellung von Polyazolen.

5 Der Gehalt an Phosphonsäuregruppen enthaltenden Monomeren, bezogen auf alle Monomere, die zur Herstellung von Polyazolen dienen, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Hierbei sind insbesondere Mischungen bevorzugt, die Phosphonsäuregruppen enthaltende Carbonsäuren mit  
10 mindestens zwei Carbonsäuregruppen sowie Tetra-Amino-Verbindungen ohne Phosphonsäuregruppen umfassen.

Der Gehalt an Sulfonsäure enthaltenden Monomeren, bezogen auf alle Monomeren, die zur Herstellung von Polyazolen dienen, liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 99 Gew.-%,  
15 vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das molare Phosphor zu Stickstoff Verhältnis (P/N-Verhältnis), bezogen auf die gemäß Schritt B) erhältlichen  
20 Polyazole, zwischen 0,02 und 0,5, bevorzugt zwischen 0,05 und 0,35 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,07 und 0,25, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Das P/N-Verhältnis kann mittels Elementaranalyse gemessen werden.

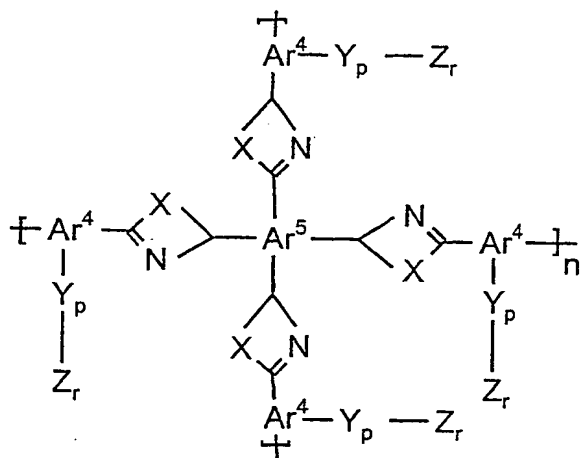
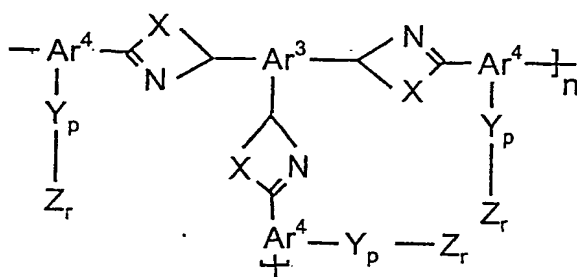
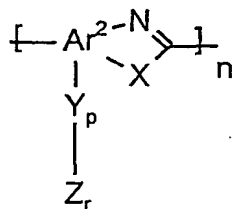
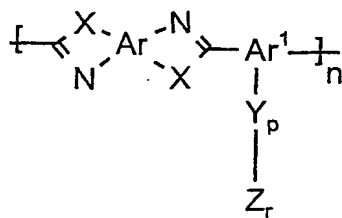
Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das molare Schwefel zu Stickstoff Verhältnis (S/N-Verhältnis), bezogen auf die gemäß Schritt B) erhältlichen Polyazole, zwischen 0,02 und 2, bevorzugt zwischen 0,05 und 1 und ganz  
25 besonders bevorzugt zwischen 0,07 und 0,25, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Das S/N-Verhältnis kann mittels Elementaranalyse gemessen werden.

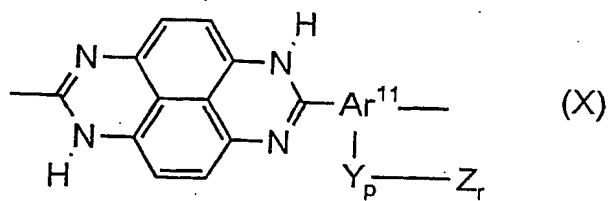
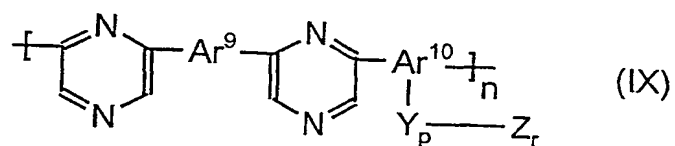
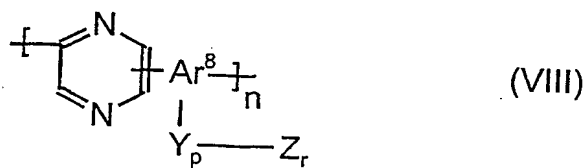
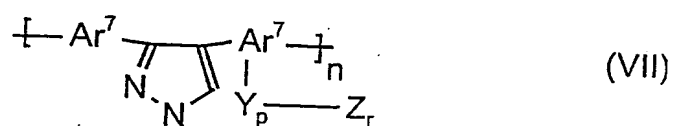
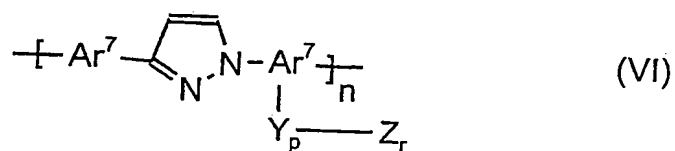
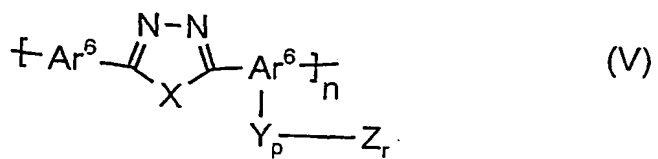
Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das molare Schwefel zu Phosphor Verhältnis (S/P-Verhältnis), bezogen auf die gemäß Schritt B) erhältlichen Polyazole, zwischen 0 und 10, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 und ganz besonders bevorzugt  
30 zwischen 0,2 und 4, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Das S/P-Verhältnis kann mittels Elementaranalyse gemessen werden.

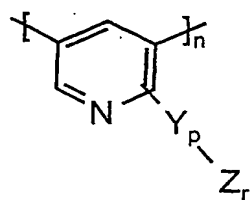
Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch  
35 eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

40 Gemäß einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird in Schritt A) eine Mischung gebildet, die mindestens ein Phosphonsäuregruppen enthaltende, aromatische

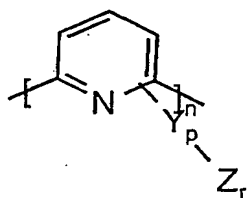
5 Carbonsäure und mindestens eine Aminoverbindung ohne Phosphonsäuregruppen umfasst. Wird eine solche Mischung eingesetzt, so wird in Schritt B) ein Phosphonsäuregruppen enthaltendes Polyazol gebildet umfassend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



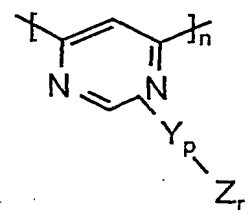




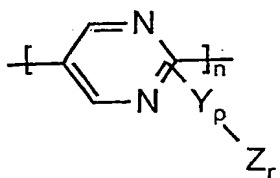
(XVI)



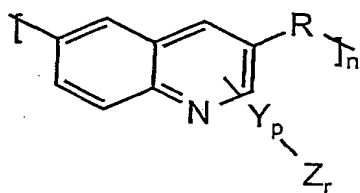
(XVII)



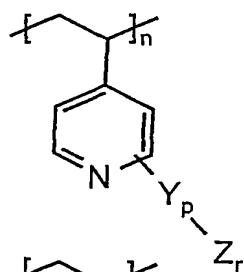
(XVIII)



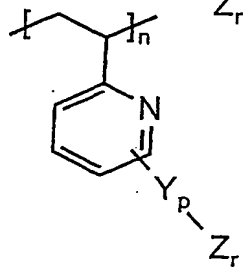
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

p unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an der Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der aromatischen oder heteroaromatischen Gruppe verknüpft ist,

r unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe geknüpft sind, und

Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

Hierbei umfassen die Zahlen  $n$  und  $m$ , die die Anzahl der Wiederkehrenden Einheiten darstellt, auch die Wiederkehrenden Einheiten, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen.

Die Begriffe „aromatische oder heteroaromatische Gruppe“ sowie „1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe“ wurden zuvor dargelegt.

Dabei ist das Substitutionsmuster von  $\text{Ar}^1, \text{Ar}^4, \text{Ar}^6, \text{Ar}^7, \text{Ar}^8, \text{Ar}^9, \text{Ar}^{10}, \text{Ar}^{11}$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $\text{Ar}^1, \text{Ar}^4, \text{Ar}^6, \text{Ar}^7, \text{Ar}^8, \text{Ar}^9, \text{Ar}^{10}, \text{Ar}^{11}$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, *n*- oder *i*-Propyl- und *t*-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste  $X$  innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest  $X$  unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste  $X$  in einer wiederkehrenden Einheit auf.



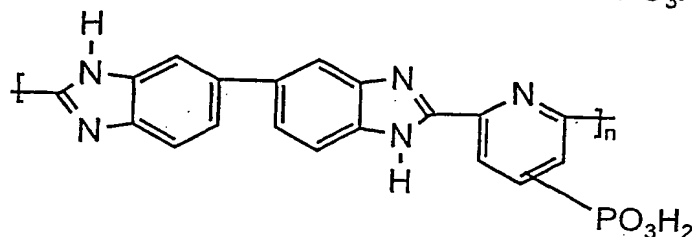
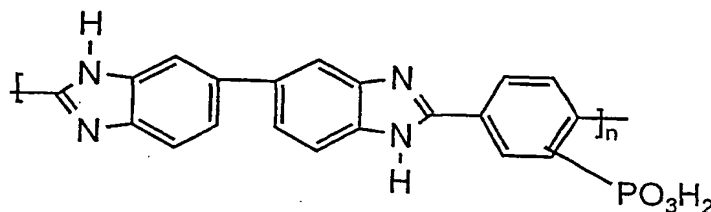
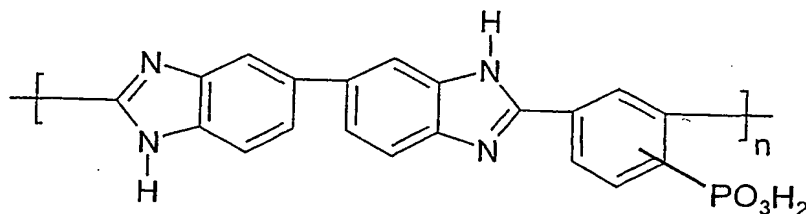
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

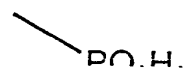
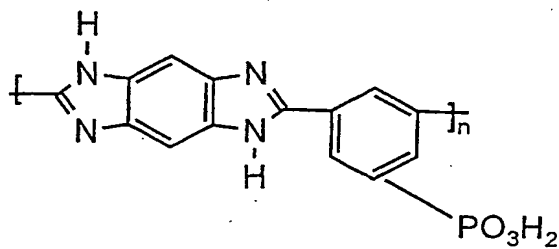
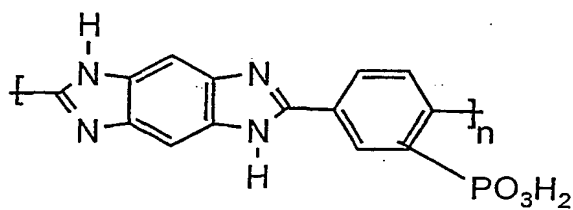
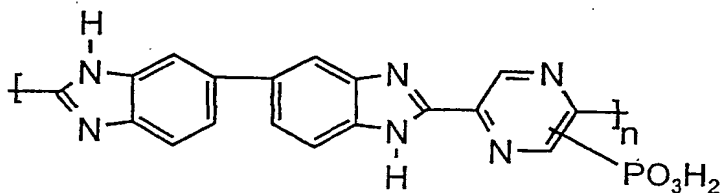
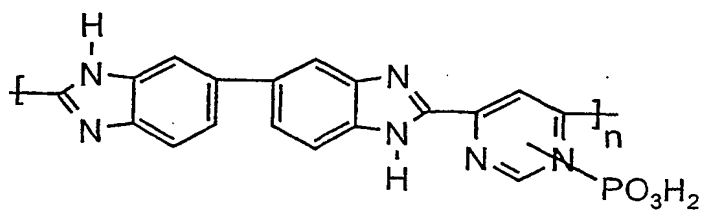
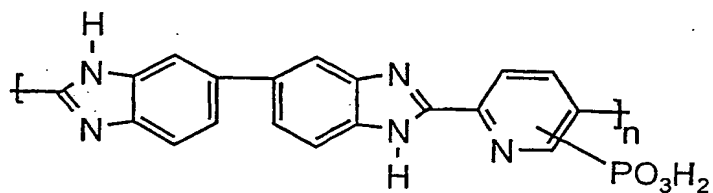
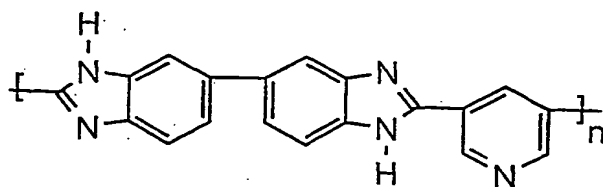
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

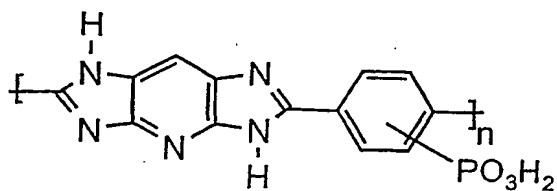
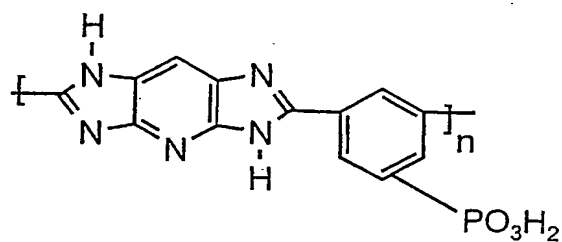
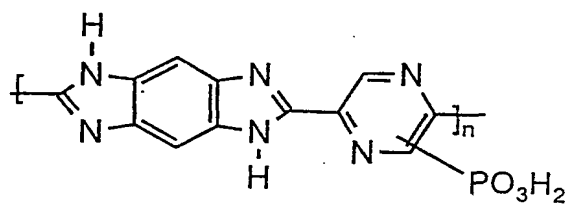
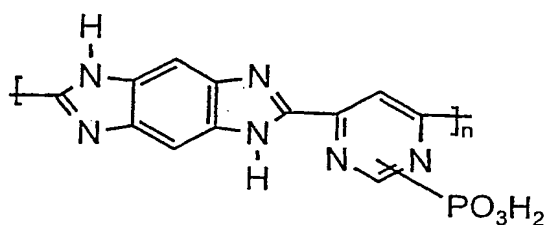
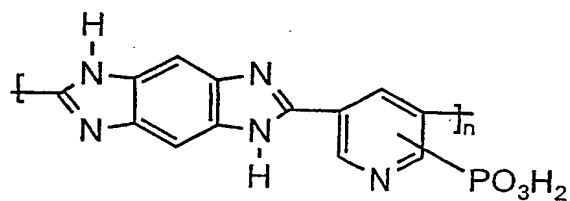
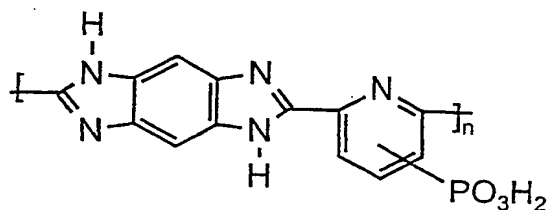
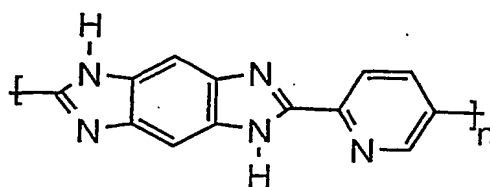
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:

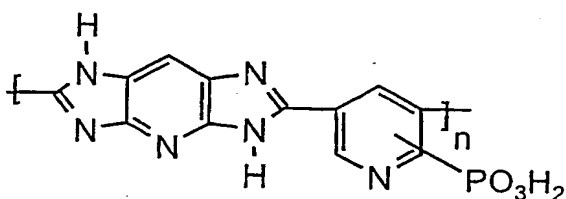
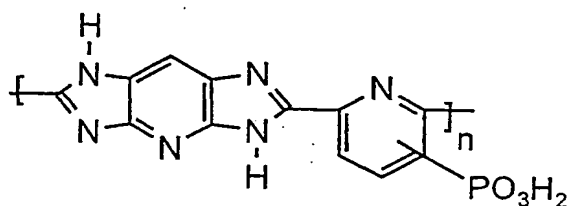
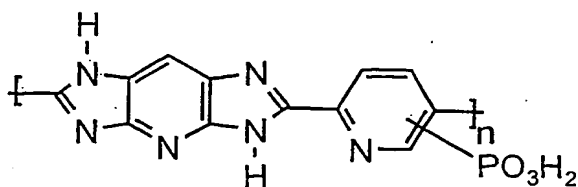




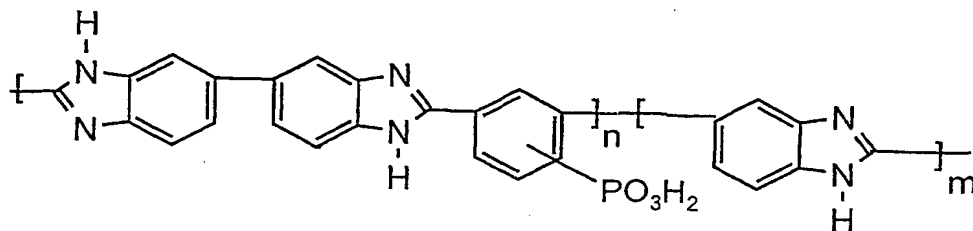
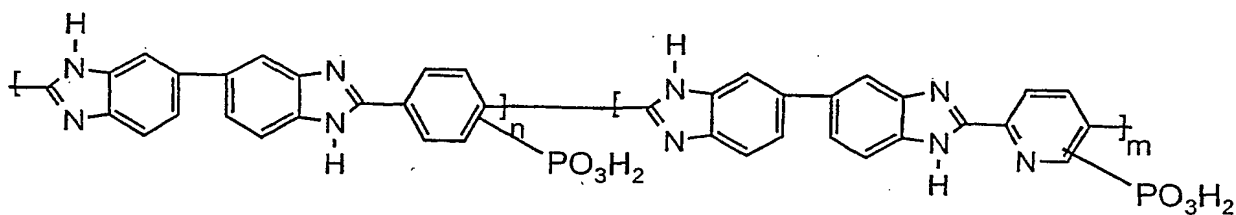


5

10



5



wobei  $n$  und  $m$  eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist. Hierbei umfassen die Zahlen  $n$  und  $m$ , die die Anzahl der Wiederkehrenden Einheiten darstellt, auch die Wiederkehrenden Einheiten, die keine Phosphonsäuregruppen aufweisen. Diese Einheiten entstehen durch eine Polyreaktion von Monomeren, insbesondere von aromatischen Carbonsäuren mit mindestens zwei Säuregruppen, die keine Phosphonsäuregruppe umfassen.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität liegt diese im Bereich von 0,3 bis 10 dl/g, vorzugsweise 1 bis 5 dl/g.

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Die in Schritt A) erhaltene Mischung wird gemäß Schritt B) auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, insbesondere 100°C bis 250°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C erhitzt. Hierbei wird ein Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder ein Edelgas, wie Neon, Argon, eingesetzt.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphenensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, die Temperatur in Schritt B) im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist. Diese Temperaturbereiche gelten auch für die entsprechenden Phosphonsäuregruppen enthaltenden Carbonsäuren.

In einer Variante des Verfahrens kann die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgen.

Die in Schritt A) und/oder Schritt B) hergestellte Mischung kann zusätzlich noch organische Lösungsmittel enthalten. Diese können die Verarbeitbarkeit positiv beeinflussen. So kann beispielsweise die Rheologie der Lösung verbessert werden, so dass diese leichter extrudiert oder gerakelt werden kann.

Die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Mischung kann auch noch gelöstes, dispergiertes oder suspendiertes Polymer enthalten. Derartige Polymere können auch nach Schritt B) der Mischung zugegeben werden.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(p-xylylen), Polyarylmethylen, Polyarmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid,

Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen;

Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise

Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin,

Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere

Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat,

Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton,

Polymalonsäure, Polycarbonat;

Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether,

Polyphenylensulfid, Polyethersulfon;

Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise

Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyhydrazide,

Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine;

Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie

Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane,

Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Des weiteren kann die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Mischung auch Polymere mit kovalent gebundenen Säuregruppen umfassen. Diese Polymere können der Mischung auch nach Schritt B) zugesetzt werden. Diese Säuregruppen umfassen insbesondere Sulfonsäuregruppen. Die mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Polymere besitzen vorzugsweise einen Gehalt an Sulfonsäuregruppen im Bereich von 0,5 bis 3 meq/g. Dieser Wert wird über die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) bestimmt.

Zur Messung der IEC werden die Sulfonsäuregruppen in die freie Säure überführt. Hierzu wird das Polymere auf bekannte Weise mit Säure behandelt, wobei überschüssige Säure durch Waschen entfernt wird. So wird das sulfonierte Polymer zunächst 2 Stunden in siedendem Wasser behandelt. Anschliessend wird überschüssiges Wasser abgetuppt und die Probe während 15 Stunden bei 160°C im Vakkumtrockenschrank bei  $p < 1$  mbar getrocknet. Dann wird das Trockengewicht der Membran bestimmt. Das so getrocknete Polymer wird dann in DMSO bei 80°C während 1h gelöst. Die Lösung wird anschliessend mit 0,1 M NaOH titriert. Aus dem Verbrauch der Säure bis zum Äquivalenzpunkt und dem Trockengewicht wird dann die Ionenaustauschkapazität (IEC) berechnet.

Derartige Polymere sind in der Fachwelt bekannt. So können Sulfonsäuregruppen enthaltende Polymere beispielsweise durch Sulfonierung von Polymeren hergestellt werden. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben. Hierbei können die Sulfonierungsbedingungen so gewählt werden, dass ein niedriger Sulfonierungsgrad entsteht (DE-A-19959289).

So wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Polymere durch Sulfonierung von  
hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind sulfonierte Polyetherketone (DE-  
A-4219077, WO96/01177), sulfonierte Polysulfone (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder  
sulfoniertes Polyphenylensulfid (DE-A-19527435) bekannt.

US-A-6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende  
Sulfonierung zur Verwendung für Brennstoffzellen.

Des weiteren können derartige Polymere auch durch Polyreaktionen von Monomeren  
erhalten werden, die Säuregruppen umfassen. So können perfluorinierte Polymere wie in  
US-A-5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und  
sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden.

Zu diesen Perfluorosulfonsäurepolymeren gehört unter anderem Nafion® (US-A-3692569).  
Dieses Polymer kann wie in US-A-4453991 beschrieben in Lösung gebracht und dann als  
Ionomer eingesetzt werden.

Zu den bevorzugten Polymeren mit Säuregruppen gehören unter anderem sulfonierte  
Polyetherketone, sulfonierte Polysulfone, sulfonierte Polyphenylensulfide, perfluorinierte  
sulfonsäuregruppenhaltige Polymere, wie in US-A-3692569, US-A-5422411 und US-A-  
6110616 beschrieben.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der  
Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie  
zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann beispielsweise bei Schritt A), Schritt  
B) und/oder Schritt C) erfolgen. Des weiteren können diese Additive, falls diese in flüssiger  
Form vorliegen, auch nach der Polymerisation gemäß Schritt D) beigelegt werden.

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

- 30 Sulfate wie:  $\text{CsHSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{RbSO}_4$ ,  
 $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  
Phosphate wie  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ ,  
 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  
 $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{HSbP}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ,  $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$ ,  
35 Polysäure wie  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=21-29$ ),  $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=21-29$ ),  $\text{H}_x\text{WO}_3$ ,  
 $\text{HSbWO}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{HTaWO}_6$ ,  $\text{HNbO}_3$ ,  $\text{HTiNbO}_5$ ,  $\text{HTiTaO}_5$ ,  
 $\text{HSbTeO}_6$ ,  $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{HSbO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$   
Selenite und Arsenide wie  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{UO}_2\text{AsO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  
 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ,  
40 Phosphide wie  $\text{ZrP}$ ,  $\text{TiP}$ ,  $\text{HfP}$   
Oxid e wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH<sub>4</sub>-Analcine, NH<sub>4</sub>-Sodalite, NH<sub>4</sub>-Gallate, H-Montmorillonite  
Säuren wie HClO<sub>4</sub>, SbF<sub>5</sub>  
Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Fasern, insbesondere Glasfasern,  
5 Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Diese Additive können in der protonenleitenden Polymermembran in üblichen Mengen enthalten sein, wobei jedoch die positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit, hohe Lebensdauer und hohe mechanische Stabilität der Membran durch Zugabe von zu großen  
10 Mengen an Additiven nicht allzu stark beeinträchtigt werden sollten. Im allgemeinen umfaßt die Membran nach der Behandlung gemäß Schritt D) höchstens 80 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-% Additive.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure-Additive (vorzugsweise  
15 0,1-20 Gew.-%, bevorzugt 0,2-15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2- 10 Gew.-%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech.  
20 Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.) Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

25 Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat,  
30 Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfoimide und Nafion.

Die Bildung des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter  
35 Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zu diesen Trägern gehören insbesondere Folien aus Polyethylenterephthalat (PET), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, Polyimiden, Polyphenylensulfiden (PPS) und  
40 Polypropylen (PP).



Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit einem leicht verdampfbaren organischen Lösungsmittel versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

5 Die Dicke des flächigen Gebildes gemäß Schritt C) beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 4000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 15 und 3500  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 3000  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 30 und 1500  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 und 1200  $\mu\text{m}$ .

10 Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt insbesondere bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter  
15 Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

20 Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran. Die verfestigte Membran hat im allgemeinen eine Dicke zwischen 15 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 1500  $\mu\text{m}$ , wobei die Membran selbsttragend ist.

25 Durch die Verfestigung der Membran gemäß Schritt D) erhöht sich auch deren Härte, die mittels Mikrohärtemessung gemäß DIN 50539 bestimmt werden kann. Dazu wird die Membran mit einem Vickersdiamant innerhalb von 20 s sukzessive bis zu einer Kraft von 3 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Demnach beträgt die Härte bei  
30 Raumtemperatur mindestens 5 mN/mm<sup>2</sup> und bevorzugt mindestens 20 mN/mm<sup>2</sup>, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Bei diesen Härtewerten sind die Membranen im allgemeinen selbsttragend. In der Folge wird die Kraft während 5 s konstant bei 3 mN gehalten und das Kriechen aus der Eindringtiefe berechnet. Bei bevorzugten Membranen beträgt das Kriechen  $C_{\text{HU}}$  0,003/20/5 unter diesen Bedingungen weniger als 30%, bevorzugt  
35 weniger als 15% und ganz besonders bevorzugt weniger als 5%. Der mittels Mikrohärtemessung bestimmte Modul beträgt YHU mindestens 0,1 MPa, insbesondere mindestens 2 MPa und ganz besonders bevorzugt mindestens 5 MPa, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

40 Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann

dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 80, insbesondere zwischen 12 und 60, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluss an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Sauerstoff noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membran verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem

Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm.

Falls die erfindungsgemäßen Membranen Polyazole mit Sulfonsäuregruppen umfassen, zeigen die Membranen auch bei einer Temperatur von 70°C eine hohe Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist unter anderem abhängig vom Sulfonsäuregruppengehalt der Polyazole. Je höher dieser Anteil, desto besser die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Hierbei kann eine erfindungsgemäße Membran bei geringen Temperaturen befeuchtet werden. Hierzu kann beispielsweise die als Energiequelle eingesetzte Verbindung, beispielsweise Wasserstoff, mit einem Anteil an Wasser versehen werden. In vielen Fällen genügt jedoch auch das durch die Reaktion gebildete Wasser, um eine Befeuchtung zu erzielen.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder Schritt B) auf einer Elektrode,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.

Der Vollständigkeit halber sei festgehalten, dass sämtliche bevorzugten Ausführungsformen einer selbsttragenden Membran entsprechend auch für eine unmittelbar auf die Elektrode aufgebrachte Membran gelten.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung hat die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 2 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 3 und 1500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 5 bis 500  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 bis 200  $\mu\text{m}$ , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Behandlung gemäß Schritt D) führt zu einer Härtung der Beschichtung. Hierbei erfolgt die Behandlung solange, bis die Beschichtung eine genügende Härte aufweist, um zu einer Membran-Elektroden-Einheit verpresst werden zu können. Eine genügende Härte ist gegeben, wenn eine entsprechend behandelte Membran selbsttragend ist. In vielen Fällen genügt jedoch eine geringere Härte. Die gemäß DIN 50539 (Mikrohärtemessung) bestimmte Härte beträgt im allgemeinen mindestens 1  $\text{mN/mm}^2$ , bevorzugt mindestens 5  $\text{mN/mm}^2$  und ganz besonders bevorzugt mindestens 15  $\text{mN/mm}^2$ , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist.

#### Beispiel 1

Zu einer Mischung aus 1.73387g Isophthalsäure, 2.5707 g (0.010445 mol) 3,5-Dicarboxy-1-phenylphosphonsäure, und 4.47 g of 3,3',4'-Tetraaminobiphenyl wurde in einem Kolben unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 90.98 g Polyphosphorsäure gegeben. Die Mischung wurde bei 200°C 20 h lang polymerisiert. Anschließend wurde die Lösung mit 11.09 g of 85% Phosphorsäure verdünnt. Die Lösung wurde dann bei erhöhter Temperatur auf einer Glasplatte gerakelt und anschließend hydrolysiert.

Protonenleitfähigkeit von phospho-PBI-co-PBI Polymerelektrolytmembran: 120 mS/cm bei 160°C.

## Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymermembran umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
- 5 A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der
- 10 Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- 15 B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
- 20 2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen der Formel (A) umfasst



worin

- 25 Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder
- 30 heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



oder der allgemeinen Formel (2)



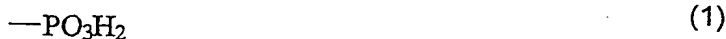
ist, worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

3. Membran gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren der Formel (B) umfasst



worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,  
 X ein Halogenatom oder eine Gruppe der Formel  $\text{OR}^2$  darstellt, worin  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt,  
 Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,  
 p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,  
 r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und  
 Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



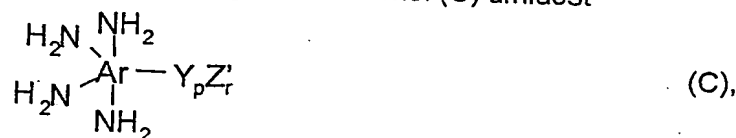
oder der allgemeinen Formel (2)



ist, worin  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.



4. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen der Formel (C) umfasst



worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt,  
 Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,  
 p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,  
 r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und  
 Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



ist, worin R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

5. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren der Formel (D) umfasst



worin

- Ar eine aromatische oder heteroaromatische Gruppe darstellt, die gegebenenfalls weitere Substituenten, beispielsweise Carbonsäuregruppen oder deren Derivate, beispielsweise deren Ester oder deren Carbonsäurehalogenide, aufweisen kann,

- X ein Halogenatom, beispielsweise Chlor, Iod oder Brom, oder eine Gruppe der Formel  $OR^2$  darstellt, worin  $R^2$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe darstellt;
- Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
- p eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei p die Anzahl an Bindungen oder Gruppen Y darstellt, über die die Gruppe Z mit der Gruppe Ar verknüpft ist,
- r eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 ist, wobei r die Anzahl der Gruppen Z darstellt, die an die Gruppe Y oder, falls Y eine Bindung ist, an die aromatische oder heteroaromatische Gruppe Ar geknüpft sind, und
- Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



ist, worin  $R^1$  ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist.

6. Membran gemäß Anspruch 1, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische und/oder heteroaromatische Tetra-Amino-Verbindungen, die keine Phosphonsäuregruppen enthalten, und aromatische und/oder heteroaromatische Carbonsäuren, die mindestens eine Phosphonsäuregruppen enthalten, umfasst.
7. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin und/oder 1,2,4,5-Tetraaminobenzol umfasst.
8. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-

Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride umfasst.

9. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 2,3-Diamino-5-carboxyphenylphosphonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylphosphonsäure umfasst.
10. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 2,3-Diamino-5-carboxyphenylsulfonsäure, 2,3-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure und 3,4-Diamino-6-carboxyphenylsulfonsäure umfasst.
11. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung aromatische Tricarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide oder Tetracarbonsäuren, deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurehalogenide umfasst.
12. Membran gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (trimesic acid); 2,4,5-Benzoltricarbonsäure (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure; 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren, 3,5,3',5'-Biphenyl-tetracarbonsäuren, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure und/oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure umfasst.
13. Membran gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Tricarbonsäure und/oder Tetracarbonsäuren zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol-%, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure, beträgt.

- 5 14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung heteroaromatische Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und/oder Tetracarbonsäuren umfasst, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.
- 10 15. Membran gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.
- 15 16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) hergestellte Mischung Diaminobenzoesäure und/oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate umfasst.
- 20 17. Membran gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erwärmung gemäß Schritt B) nach der Bildung eines flächigen Gebildes gemäß Schritt C) erfolgt.
- 25 18. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt A) und/oder Schritt B) erzeugte Lösung zusätzlich dispergiertes und/oder suspendiertes Polymer enthält.
- 30 19. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung gemäß Schritt D) bei Temperaturen im Bereich von 0°C und 150°C in Gegenwart von Feuchtigkeit erfolgt.
- 35 20. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden beträgt.
21. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt D) gebildete Membran durch Einwirkung von Sauerstoff vernetzt wird.
22. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 µm erzeugt wird.
- 40 23. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nach Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 µm hat.

24. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
- 5 A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- 10 B) Erwärmen der Mischung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- 15 C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder Schritt B) auf einer Elektrode,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese eine Oberflächenhärte aufweist.
25. Elektrode gemäß Anspruch 24, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 20 3000 µm hat.
26. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.
- 25 27. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 24 oder 25 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23.
- 30 28. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 26 oder 27.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



31 MAR 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/033079 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 71/62,  
C08G 73/18, C08J 5/22, H01M 8/10, 8/02

19 Loudon Heights North, Loudonville, NY 12211 (US).  
CHOE, Eui, Wong [US/US]; 130 Radtke Road, Randolph,  
NJ 07869 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010906

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Luderschmidt, Schüler  
& Partner, Industriepark Höchst, Gebäude F 821, 65926  
Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,  
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 46 459.6 4. Oktober 2002 (04.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): PEMEAS GmbH [DE/DE]; 65926 Frankfurt  
am Main (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UENSAL, Oemer  
[TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,  
Joachim [DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim  
am See (DE). CALUNDANN, Gordon [US/US]; 1275  
Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US). SAN-  
SONE, Michael [US/US]; 73 Cornell Avenue, Berkeley  
Heights, NJ 07927 (US). BENICEWICZ, Brian [US/US];

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 23. September 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROTON CONDUCTING POLYMER MEMBRANE COMPRISING PHOSPHONIC ACID GROUPS CONTAIN-  
ING POLYAZOLES AND THE USE THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE POLYMERMEMBRAN UMFASSEND PHOSPHONSÄUREGRUPPEN ENTHAL-  
TENDE POLYAZOLE UND DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to proton-conducting polymer membranes comprising phosphonic acid groups containing polyazoles, which can be obtained according to a method comprising the following steps: A) one or several aromatic and/or heteroaromatic tetra amino compounds are mixed with one or several aromatic and/or heteroaromatic carboxylic acids or the derivatives thereof containing at least two acidic groups per carboxylic monomer, wherein at least one part of the tetra amino compounds and/or carboxylic acids comprises at least one phosphonic acid group, or one or several aromatic and/or heteroaromatic diaminocarboxylic acids, of which at least one part comprises phosphonic acid groups, are mixed in polyphosphonic acid to form a solution and/or dispersion, B) the solution and/or dispersion obtained according to step A is heated in an inert gas to temperatures of up to 350 °C to form polyazole polymers, C) a layer is applied to a carrier, using the mixture according to step A and/or B, the membrane formed in step C is treated until it becomes self-supporting.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembranen umfassend Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Aminoverbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäuremonomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion, B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren, C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) und/oder B) auf einem Träger, D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

WO 2004/033079 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCV/EP 03/10906

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D71/62 C08G73/18 C08J5/22 H01M8/10 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C08G C08J H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; XP002270164 retrieved from STN Database accession no. 2002:378564 Zusammenfassung; RN 423761-06-2 -& JP 2002 146014 A (TOYOCO CO LTD) 22 May 2002 (2002-05-22)	1,3,6,8, 20,22, 23,26,28
X	Y. SAKAGUCHI ET AL: POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 84, 2001, pages 899-900, XP000109139 Seite 899, Tabelle 1, TTP66	1,3,6,8
A	the whole document ----- -/-	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2004

Date of mailing of the international search report

26. 07. 2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10906

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 599 639 A (M.J. SANSONE ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) Beispiele 3-6 und Beispiele 7-10 -----	1
P,X	DATABASE CAPLUS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; XP002270471 retrieved from STN Database accession no. 2003:56631 abstract; RN 486445-82-3 abstract	1,3,6-8, 26,28
P	-& JP 2003 022709 A (TOYOCO CO LTD) 24 January 2003 (2003-01-24) -----	
E	EP 1 354 907 A (TOYO BOSEKI KK) 22 October 2003 (2003-10-22)  Seite 13, Zeile 5 - Seite 15, Zeile 26; Seite 17, Zeile 54 - Seite 18, Zeile 18; Seite 26, Zeile 27 - Seite 28, Zeile 57; Beispiel 11; Ansprüche	1,3,5-8, 20,22, 23,26,28
X	-& WO 02/38650 A 16 May 2002 (2002-05-16)  -----	1,3,5-8, 20,22, 23,26,28



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

EP03/10906

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

**SEE SUPPLEMENTAL SHEET**

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**SEE SUPPLEMENTAL SHEET**

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely:

1. claims 1-5, 8, 10-23, 26, 28 (in part); 6-7 (in full)

proton-conducting polymer membrane comprising polyazoles containing phosphonic acid groups, produced by polymerization of one or a plurality of aromatic and/or heteroaromatic tetra-amino compounds with one or a plurality of aromatic and/or heteroaromatic carboxylic acids or derivatives thereof which contain at least two acid groups per carboxylic acid monomer, at least some of the tetra-amino compounds and/or carboxylic acids comprising at least one phosphonic acid group;

2. claims 1-5, 8, 10-23, 26, 28 (in part); 9 (in full)

proton-conducting polymer membrane comprising polyazoles containing phosphonic acid groups, produced by polymerization of one or a plurality of aromatic and/or heteroaromatic diamino carboxylic acids, of which at least some comprise phosphonic acid groups;

3. claims 24-25, 27 (in part)

electrode with a polyazole-based proton-conducting polymer coating, produced by polymerization of one or a plurality of aromatic and/or heteroaromatic tetra-amino compounds with one or a plurality of aromatic and/or heteroaromatic carboxylic acids or derivatives thereof which contain at least two acid groups per carboxylic acid monomer, at least some of the tetra-amino compounds and/or carboxylic acids comprising at least one phosphonic acid group;

## 4. claims 24-25, 27 (in part)

electrode with a polyazole-based proton-conducting polymer coating, produced by polymerization of one or a plurality of aromatic and/or heteroaromatic diamino carboxylic acids, of which at least some comprise phosphonic acid groups.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10906

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002146014	A	22-05-2002	NONE	
✓ US 5599639	A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997
JP 2003022709	A	24-01-2003	NONE	
EP 1354907	A	22-10-2003	JP 2002146012 A	22-05-2002
			JP 2002146017 A	22-05-2002
			JP 2002201270 A	19-07-2002
			JP 2002206025 A	26-07-2002
			JP 2002212291 A	31-07-2002
			JP 2002208416 A	26-07-2002
			EP 1354907 A1	22-10-2003
			US 2004062969 A1	01-04-2004
			CN 1474844 T	11-02-2004
			WO 0238650 A1	16-05-2002
✓ WO 0238650	A	16-05-2002	JP 2002146012 A	22-05-2002
			JP 2002146017 A	22-05-2002
			JP 2002201270 A	19-07-2002
			JP 2002206025 A	26-07-2002
			JP 2002212291 A	31-07-2002
			JP 2002208416 A	26-07-2002
			CN 1474844 T	11-02-2004
			EP 1354907 A1	22-10-2003
			WO 0238650 A1	16-05-2002
			US 2004062969 A1	01-04-2004

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PC 03/10906

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D71/62 C08G73/18 C08J5/22 H01M8/10 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C08G C08J H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CAPLUS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; XP002270164 gefunden im STN Database accession no. 2002:378564 Zusammenfassung; RN 423761-06-2 -& JP 2002 146014 A (TOYOB0 CO LTD) 22. Mai 2002 (2002-05-22) -----	1,3,6,8, 20,22, 23,26,28
X	Y. SAKAGUCHI ET AL: POLYMERIC MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, Bd. 84, 2001, Seiten 899-900, XP000109139 Seite 899, Tabelle 1, TTP66 das ganze Dokument -----	1,3,6,8
A	----- -/-	1,5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. 07. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Amsterdam, L

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
✓ X	US 5 599 639 A (M.J. SANSONE ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Beispiele 3-6 und Beispiele 7-10 -----	1
P,X	DATABASE CAPLUS AMERICAN CHEMICAL SOCIETY; XP002270471 gefunden im STN Database accession no. 2003:56631 abstract; RN 486445-82-3 Zusammenfassung	1,3,6-8, 26,28
P	-& JP 2003 022709 A (TOYOCO CO LTD) 24. Januar 2003 (2003-01-24) -----	
E	EP 1 354 907 A (TOYO BOSEKI KK) 22. Oktober 2003 (2003-10-22)  Seite 13, Zeile 5 - Seite 15, Zeile 26; Seite 17, Zeile 54 - Seite 18, Zeile 18; Seite 26, Zeile 27 - Seite 28, Zeile 57; Beispiel 11; Ansprüche	1,3,5-8, 20,22, 23,26,28
X	-& WO 02/38650 A 16. Mai 2002 (2002-05-16)  -----	1,3,5-8, 20,22, 23,26,28

## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  
siehe Beiblatt

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5, 8, 10-23, 26, 28 (Zum Teil); 6-7 (Vollständig)

Protonenleitende Polymermembran umfassend  
Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole, hergestellt  
durch Polymerisation von einem oder mehreren aromatischen  
und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit  
einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen  
Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei  
Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei  
zumindest ein Teil der Tetra-Amino-Verbindungen und/oder der  
Carbonsäuren mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst.

---

2. Ansprüche: 1-5, 8, 10-23, 26, 28 (zum Teil); 9 (Vollständig)

Protonenleitende Polymermembran umfassend  
Phosphonsäuregruppen enthaltende Polyazole, hergestellt  
durch Polymerisation von einer oder mehreren aromatischen  
und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen  
zumindest ein Teil Phosphonsäuregruppen umfasst.

---

3. Ansprüche: 24-25, 27 (zum Teil)

Elektrode mit einer protonenleitende Polymerbeschichtung auf  
Basis von Polyazolen, hergestellt durch Polymerisation von  
einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen  
Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren  
aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder  
deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro  
Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der  
Tetra-Amino-Verbindungen und/oder der Carbonsäuren  
mindestens eine Phosphonsäuregruppe umfasst.

---

4. Ansprüche: 24-25, 27 (zum Teil)

Elektrode mit einer protonenleitende Polymerbeschichtung auf  
Basis von Polyazolen, hergestellt durch Polymerisation von  
einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen  
Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil  
Phosphonsäuregruppen umfasst.

---



# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 03/10906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002146014 A	22-05-2002	KEINE	
US 5599639 A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997
JP 2003022709 A	24-01-2003	KEINE	
EP 1354907 A	22-10-2003	JP 2002146012 A	22-05-2002
		JP 2002146017 A	22-05-2002
		JP 2002201270 A	19-07-2002
		JP 2002206025 A	26-07-2002
		JP 2002212291 A	31-07-2002
		JP 2002208416 A	26-07-2002
		EP 1354907 A1	22-10-2003
		US 2004062969 A1	01-04-2004
		CN 1474844 T	11-02-2004
		WO 0238650 A1	16-05-2002
WO 0238650 A	16-05-2002	JP 2002146012 A	22-05-2002
		JP 2002146017 A	22-05-2002
		JP 2002201270 A	19-07-2002
		JP 2002206025 A	26-07-2002
		JP 2002212291 A	31-07-2002
		JP 2002208416 A	26-07-2002
		CN 1474844 T	11-02-2004
		EP 1354907 A1	22-10-2003
		WO 0238650 A1	16-05-2002
		US 2004062969 A1	01-04-2004